

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10176090 A**

(43) Date of publication of application: **30 . 06 . 98**

(51) Int. Cl.
C08L 27/16
C08K 3/22
C08K 3/34
C08K 5/053
C08K 5/13
C08K 5/14
C08K 5/19
C08K 5/3477
C08L 19/02

(21) Application number: **08353334**

(22) Date of filing: **17 . 12 . 96**

(71) Applicant: **JSR CORP**

(72) Inventor: **KOBAYASHI YUTAKA**
MORIKAWA AKIHIKO

(54) PRODUCTION OF FLUORINE RUBBER COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in stability after curing and useful for automotive parts, etc., without having problem on dispensability of vulcanization accelerator by adding a salt from a specific organic base in the form of a master batch having a specific composition to a fluorine rubber, etc.

SOLUTION: In this method for producing a fluorine rubber composition comprising (A) 100 pts.wt. fluorine rubber,

(B) 0.1-10 pts.wt. salt derived from an organic quaternary ammonium hydrogensulfate or from 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene, (C) 0.5-30 pts.wt. metal (hydr)oxide, (D) 0.5-20 pts.wt. organic peroxide, (E) 0.5-20 pts.wt. polyfunctional compound and (F) 0.1-20 pts.wt. polyhydroxy compound or phenolic compound, the component B is added in the form of master batch in which 1 pt.wt. component B is previously mixed with 0.3-5 pts.wt. of a polar solvent (B₁), 0.5-10 pts.wt. of a natural or synthetic silicate (B₂) having ≤ 100 cc/100g linseed oil absorption amount and 2-10 pts.wt. component A.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-176090

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 27/16

C 0 8 L 27/16

C 0 8 K 3/22

C 0 8 K 3/22

3/34

3/34

5/053

5/053

5/13

5/13

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-353334

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 12月17日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地 2 丁目11番24号

(72) 発明者 小林 豊

東京都中央区築地 2 丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 森川 明彦

東京都中央区築地 2 丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴム組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 加硫促進剤の分散性に問題がなく、安定な加硫物が得られるフッ素ゴムの製造方法を提供すること。

【解決手段】 (A) フッ素ゴム、(B) 有機4級アンモニウム硫酸水素塩および/または1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセンから誘導される塩、(C) 金属酸化物および/または金属水酸化物、

(D) 有機過酸化物、(E) 多官能性化合物、ならびに

(F) ポリヒドロキシ化合物および/またはフェノール系化合物を含有してなるフッ素ゴム組成物の製造方法であって、(B) 成分を、① (B) 成分、②極性溶媒、③ アマニ油吸油量100cc/100g以上の、天然ケイ酸塩および/または合成ケイ酸塩、ならびに④ (A) フッ素ゴムを、特定比率で、あらかじめ混合されたマスターバッチの形態で添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フッ素ゴム100重量部に対し、
(B) 有機4級アンモニウム硫酸水素塩および／または1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセンから誘導される塩0. 1～10重量部、

(C) 金属酸化物および／または金属水酸化物0. 5～30重量部、

(D) 有機過酸化物0. 5～20重量部、

(E) 多官能性化合物0. 5～20重量部、ならびに

(F) ポリヒドロキシ化合物および／またはフェノール系化合物0. 1～20重量部を含有してなるフッ素ゴム組成物の製造方法であって、

(B) 成分を

① (B) 成分1重量部に対し、

②極性溶媒0. 3～5重量部、

③アミノ油吸油量100cc/100g以上の、天然ケイ酸塩および／または合成ケイ酸塩0. 5～10重量部、ならびに

④ (A) フッ素ゴム2～10重量部

の比率であらかじめ混合されたマスターバッチの形態で添加することを特徴とするフッ素ゴム組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素ゴム組成物の製造方法に関し、さらに詳細には加硫性の改善された新規なフッ素ゴム組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素ゴムは、優れた耐熱性、耐油性、耐薬品性などを有することから、自動車部品などを中心に各種の工業分野で広く用いられている。特に、近年のエンジンの高出力化から生ずるエンジン温度の上昇により、より耐熱性の高いフッ素ゴム材料が要求されている。この要求を満たす材料として、有機過酸化物加硫タイプのフッ素ゴムが、これらの要求を満たす材料として注目されている。

【0003】例えば、特開平7-179704号公報では、(A) フッ化ビニリデンおよびこれと共重合可能な少なくとも1種のエチレン性不飽和単量体を共重合して得られるフッ素ゴム、(B) 有機過酸化物、(C) 2価の金属水酸化物および／または2価の金属酸化物、

(D) 有機塩基、ならびに(E) フェノール系化合物および芳香族アミン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種からなるフッ素ゴム加硫用組成物が提案されている。しかしながら、この特開平7-179704号公報で提案されている(D) 有機塩基のうち、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、硫酸水素テトラメチルアンモニウムを結晶粉末のまま添加すると、分散性に難点があり、十分な加硫度が得られないため、安定な加硫物が得られないという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、加硫促進剤の分散性に問題がなく、安定な加硫物が得られるフッ素ゴムの製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) フッ素ゴム100重量部に対し、(B) 有機4級アンモニウム硫酸水素塩および／または1, 8-ジアザビシクロ

〔5. 4. 0〕-7-ウンデセンから誘導される塩0. 1～10重量部、(C) 金属酸化物および／または金属

水酸化物0. 5～30重量部、(D) 有機過酸化物0. 5～20重量部、(E) 多官能性化合物0. 5～20重

量部、ならびに(F) ポリヒドロキシ化合物および／またはフェノール系化合物0. 1～20重量部を含有してなるフッ素ゴム組成物の製造方法であって、(B) 成分を

① (B) 成分1重量部に対し、

②極性溶媒0. 3～5重量部、

③アミノ油吸油量100cc/100g以上の、天然ケイ酸塩および／または合成ケイ酸塩（以下「充填材」ともいう）0. 5～10重量部、ならびに

④ (A) フッ素ゴム2～10重量部

の比率であらかじめ混合されたマスターバッチの形態で添加することを特徴とするフッ素ゴム組成物の製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の特徴は、フッ素ゴムに、加硫促進剤として有機4級アンモニウム硫酸水素塩および／または1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセンから誘導される塩と、有機過酸化物および多官能性化合物、金属酸化物および／または金属水酸化物、ポリヒドロキシ化合物および／またはフェノール系化合物を配合した組成物の製造方法であって、有機4級アンモニウム硫酸水素塩および／または1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセンから誘導される塩を特定の組成を持ったマスターバッチの形態で添加した点にある。

【0007】(A) 成分のフッ素ゴムは、フッ化ビニリデン、およびこれと共重合可能な少なくとも1種のエチレン性不飽和単量体を共重合して得られる共重合体である。ここで、エチレン性不飽和単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルフルオリド、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニリデン）、プロピレンなどを挙げることができる。

【0008】(A) フッ素ゴムの具体例としては、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-プロピレン三元共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデ

ン-ヘキサフルオロプロピレン三元共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などが挙げられ、特にテトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-プロピレン三元共重合体が好ましい。テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-プロピレン三元共重合体において、各単量体の好ましい範囲は、フッ化ビニリデン単位が2~70モル%、テトラフルオロエチレン単位が20~60モル%、プロピレン単位が20~60モル%（ただし、フッ化ビニリデン単位+テトラフルオロエチレン単位+プロピレン単位=100モル%）である。さらに好ましい範囲は、フッ化ビニリデン単位が3~60%、テトラフルオロエチレン単位が20~60モル%、プロピレン単位が20~60モル%である。

【0009】これらの（A）フッ素ゴムは、単独で、または2種以上混合して用いられる。また、これら（A）フッ素ゴムの分子量や分子量分布は特に制限されるものではなく、用途や成形条件などに応じ、適宜、選択される。これらの（A）フッ素ゴムの製造には、例えば乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合などの従来公知の重合方法が好ましく採用される。

【0010】本発明において用いられる（B）成分は、加硫時にフッ素ゴムから脱フッ化水素反応を促進し、加硫を円滑に行わせる作用を有する。この（B）成分は、有機4級アンモニウム硫酸水素塩および/または1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセンから誘導される塩であり、その具体例は、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、硫酸水素トリオクチルメチルアンモニウム、硫酸水素ベンジルトリメチルアンモニウム、硫酸水素1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセニウムクロライド、硫酸水素1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセニウムブロマイド、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセニウムクロライド、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセニウムブロマイド、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセンのp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0011】（B）成分の使用量は、（A）フッ素ゴム100重量部に対し、0. 1~10重量部、好ましくは0. 2~7重量部、さらに好ましくは0. 5~5重量部である。0. 1重量部未満では、十分な加硫密度および物性が得られず、一方10重量部を超えると、スコッチ現象性などの成形加工性に悪影響を及ぼすとともに、耐薬品性などの加硫物の特性を低下させる。

【0012】本発明に用いられる（C）金属酸化物および/または金属水酸化物は、フッ素ゴムの加硫時に受酸剤として用いられるもので、ポリオール加硫時において使用される従来公知の化合物はすべて使用可能である。

（C）成分の具体例としては、酸化マグネシウム、酸化

カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。これらの化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0013】（C）成分の使用量は、（A）フッ素ゴム100重量部に対し、0. 5~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは2~10重量部である。0. 5重量部未満では、十分な加硫密度および物性が得られず、一方30重量部を超えると、強度が低下する。

【0014】本発明に用いられる（D）有機過酸化物は、加硫剤として用いられ、（-O-O-）結合を持つ有機化合物である。（D）有機過酸化物の具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-（t-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3、ジ-（t-ブチルパーオキシ）-m-ジ-イソプロピルベンゼン、1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、 α , α' -ビス（t-ブチルパーオキシ）-p-ジ-イソプロピルベンゼン、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイドなどが挙げられ、これらの有機過酸化物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0015】（D）成分の使用量は、（A）フッ素ゴム100重量部に対し、0. 5~20重量部、好ましくは1~10重量部、さらに好ましくは1~5重量部である。0. 5重量部未満では、十分な加硫密度および物性が得られず、一方20重量部を超えると、破断伸びなどの物性が低下する。

【0016】本発明に用いられる（E）多官能性化合物は、加硫助剤として用いられ、多アリル化合物、メタクリレート化合物、ジビニル化合物、ビスマレイミド化合物、オキシム化合物などが挙げられる。（E）多官能性化合物の具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、エチレングリコールジメタアクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタアクリレート、1, 6-ヘキサジオール・ジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、2, 2'-ビス（4-メタクリロイルジエトキシフェニル）プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジビニルベンゼン、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、トリアジン

10

20

30

40

50

チオール、トリアリルシアヌレート、ビスマレイミドなどが挙げられ、好ましくはトリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、N, N' -m-フェニレンビスマレイミドである。これらの

(E) 多官能性化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0017】(E)成分の使用量は、(A)フッ素ゴム100重量部に対し、0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部、さらに好ましくは1~8重量部である。0.5重量部未満では、十分な加硫密度および物性が得られず、一方20重量部を超えると、伸びなどの加硫物性が低下する。

【0018】本発明に用いられる(F)ポリヒドロキシ化合物および/またはフェノール系化合物は、遅効剤となるものであり、従来公知のものはすべて使用可能である。(F)成分の具体例としては、ビスフェノールA F、ビスフェノールA、ヒドロキノン、カテコール、含フッ素脂肪族ポリヒドロキシ化合物、フェノール、クレゾール、p-メトキシフェノール、3メチル-4-イソプロピルフェノール、トリブチル-p-フェニルフェノール、アリルフェノール、o-フェニルフェノール、p-フェニルフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸エチル、p-ヒドロキシ安息香酸イソブチル、p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピルなどが挙げられる。これらの

(F)成分は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0019】(F)成分の使用量は、(A)フッ素ゴム100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.1~5重量部である。0.1重量部未満では、スコッチ現象性などの成形加工性に悪影響を及ぼし、一方20重量部を超えると、加硫阻害が顕著となり加硫物性が低下する。

【0020】本発明に用いられる(B)成分を含むマスターバッチ組成のうち、②極性溶媒は、(B)成分を容易に溶解する能力を有するものであれば、従来公知のものは全て使用可能である。②極性溶媒の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類、エチレングリコールなどのグリコール類、スルホラン、水などである。なかでも、水が好ましい。これらの極性溶媒は、1種単独もしくは2種以上の混合物でも使用することができる。

【0021】また、マスターバッチ組成のうち、③アミノ油吸油量100cc/100g以上の、天然ケイ酸塩や合成ケイ酸塩は、(B)成分と②極性溶媒からなる溶液を吸着する能力を有するものであれば、従来公知のものは全て使用可能である。具体例としては、ケイソウ土、ケイ石粉、ケイ灰石、結晶質合成ケイ酸カルシウムなどである。なかでも、結晶質合成ケイ酸カルシウムが好ましい。これらの天然ケイ酸塩や合成ケイ酸塩は、1種単独もしくは2種以上の混合物でも使用することがで

きる。

【0022】マスターバッチ中の各成分の割合は、

(B)成分1重量部に対し、②極性溶媒が0.3~5重量部、好ましくは0.3~2.5重量部、さらに好ましくは0.3~1重量部である。②極性溶媒が、0.3重量部未満では、十分な加硫性が得られず、加硫物が発泡したり、金型粘着性が悪化し、また圧縮永久ひずみも悪化する。一方、5重量部を超えると、マスターバッチ製造時に練り生地がまとまらず、製造が困難となる。また、上記③成分は、(B)成分1重量部に対し、0.5~10重量部、好ましくは0.5~5重量部、さらに好ましくは0.5~3重量部である。0.5重量部未満では、マスターバッチ製造時に練り生地がまとまらず、製造が困難となる。一方、10重量部を超えると、十分な加硫性が得られず、加硫物が発泡したり、金型粘着性が悪化し、また圧縮永久ひずみも悪化する。

【0023】さらに、④(A)フッ素ゴムは、(B)成分1重量部に対し、2~10重量部、好ましくは2~7重量部、さらに好ましくは2~5重量部である。2重量部未満では、マスターバッチ製造時に練り生地がまとまらず、製造が困難となる。一方、10重量部を超えると、十分な加硫性が得られず、加硫物が発泡したり、金型粘着性が悪化し、また圧縮永久ひずみも悪化する。

【0024】上記マスターバッチを製造するには、ロール、ニーダーなどの従来公知の混練り装置を使用することができる。

【0025】本発明のフッ素ゴム組成物には、必要に応じて、他の成分、接着促進剤、可塑剤、着色剤などを配合することが可能である。また、天然ゴムやその他の合成ゴム、熱可塑性樹脂や熱効果性樹脂などをブレンドすることも可能であり、また天然ゴムやその他の合成ゴム、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂、あるいは天然または合成繊維、各種金属との積層体として使用することも可能である。

【0026】本発明では、上記のようにして得られるマスターバッチと、(B)成分以外の各成分を配合したフッ素ゴム組成物とを、ロールやニーダーなどの通常のゴムの混練り装置により均一に混合することにより、フッ素ゴム組成物が得られる。このようにして得られるフッ素ゴム組成物は、従来公知の成形方法はすべて使用可能であり、例えばプレス成形、射出成形、トランスファー成形などの金型を用いる方法、あるいはロートキュア一、熱空気加硫、蒸気加硫、高周波加硫、などの方法により通常の成形と全く同様にして成形することが可能である。

【0027】また、本発明により得られるフッ素ゴム組成物は、例えば押し出し成形、カレンダー成形、溶剤に溶かしてからのコーティングやディップ成形などの通常のゴムの成形方法により加硫、成形することも可能である。加硫条件は成形しようとするものの形状や条件によ

り適宜きめられるが、通常、100～400℃で数秒～24時間の範囲である。また、得られる加硫物の特性を安定化させるために、二次加硫を行ってもよい。この二次加硫の条件は、通常、150～300℃で30分～48時間程度である。

【0028】本発明で得られるフッ素ゴム組成物を加硫した加硫物は、優れた耐熱性、耐油性、耐候性、圧縮永久歪、耐圧縮荷重性を有しており、一般工業、電気、化学分野への利用が可能である。

【0029】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なを、実施例中、部および％は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例における加硫物挙動、プレス成形性、圧縮永久歪試験は、次のようにして求めた。

【0030】混練り状態（まとまり性）

HAAKE社製、RHEOCORD90を用いて混練りを実施し、排出した練り生地の状態を判断した。

加硫挙動

日合商事（株）製、JSRキュラストメーターV型を用い、170℃、振幅1度で測定した。

貯蔵安定性

表1に示したマスターバッチを、温度40℃に制御したオープン中に投入したのち、その所定量を関西ロール（株）製、150mmロール機にてフッ素ゴム組成物に練り込み、加硫挙動を計測した。

プレス成形性

関西ロール（株）製、100t電熱プレスによりシート状金型（キャビティー140×140×2mm）を用い、温度170℃、加硫時間20分の条件で加硫を実施し、加硫物の状態を観察した。

圧縮永久歪試験

JIS K6301に準拠して測定した。

【0031】さらに、実施例および比較例に用いた各成分は、次のとおりである。

フッ素ゴム

乳化重合法により得られてなる、テトラフルオロエチレン／フッ化ビニリデン／プロピレン（モル比）＝53／5／42のフッ素ゴム、ムーニー粘度（ML₁₊₄、100℃）＝90

TBAHS

和光純薬（株）製、硫酸水素テトラブチルアンモニウムフローライトR

（株）トクヤマ製、結晶質合成ケイ酸カルシウム、アマニ油吸油量＝400～500cc／100g

MgO#30

協和化学（株）製、酸化マグネシウム

ホワイトンB

白石工業（株）製、重質炭酸カルシウム

ニップシールVN3

日本シリカ（株）製、合成含水ケイ酸

ナイアド400

NYCO社製、天然ケイ酸カルシウム、アマニ油吸油量＝22cc／100g

【0032】MT

Vaderbilt社製、MTカーボン

MgO#150

協和化学（株）製、酸化マグネシウム

10 カルビット

近江化学（株）製、水酸化カルシウム

TAIC

日本化成（株）製、トリアリルイソシアヌレート

ビスフェノールAF

旭硝子（株）製、6フッ化ビスフェノール

パーカドックス14

化薬アクゾ（株）製、ジ-tert-ブチルパーオキシジ-イソプロピルベンゼン

【0033】実施例1、比較例1～4

20 表1に示す配合組成にて、表面温度50℃に設定した関西ロール（株）製、150mmロール機にてマスターバッチ組成物を得た。この際、マスターバッチのまとまり性を評価した。次に、60℃に設定した内容量300mlのHAAKE社製、密閉式混練機を用い、15rpmで5分間混練りすることにより、表4に示すフッ素ゴム組成物（I）を得た。このフッ素ゴム組成物に、先に作製したマスターバッチ組成物すべてとフッ素ゴム組成物（I）を表4に示す割合で上記と同じロールにて配合混練りしフッ素ゴム組成物（II）を作製した【実施例1の場合、フッ素ゴム組成物（II）の合計量＝138.3部＋5.5部＝143.8部】。このフッ素ゴム組成物（II）を用い、2mm厚シートおよび圧縮永久歪計測用試験片を圧力150Kg／cm²、温度170℃で20分間、プレス加硫したのち、200℃で4時間オープン加硫したものを試験片とし、各種測定に供した。結果を表1に示す。

【0034】表1から明かなように、実施例1は、比較例1～4に対して架橋性や貯蔵安定性に優れることが分かる。これに対し、比較例1～4は、充填材の化学成分と（B）成分の反応性から、貯蔵安定性や架橋性に問題がある。

【0035】実施例2、比較例5～11

マスターバッチの配合組成を、表2～3のように変更した以外は、実施例1と同様にして、フッ素ゴム組成物を得た。表2～3から明かなように、実施例2は、比較例5～11に対して架橋性や圧縮永久ひずみ特性に優れることが分かる。これに対して、比較例5～10では、極性溶媒量、充填材量、フッ素ゴム量が適正範囲から外れているため、マスターバッチの混練り加工性や加硫物性に問題を生ずる。さらに、比較例11は、（B）成分を

結晶粉末のまま添加しているため、分散性に難点があり、十分な架橋度が得られず、加硫物性も劣ることが分かる。

*【0036】

【表1】

*

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
充填材	ケイ酸Ca	MgO	炭酸Ca	シリカ	ケイ酸Ca
マスターバッチ配合組成(部)					
フッ素ゴム	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
TBAHS	1	1	1	1	1
蒸留水	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
フローライトR	1.5	-	-	-	-
MgO#30	-	1.5	-	-	-
ホワイトンB	-	-	1.5	-	-
ニップシールVN3	-	-	-	1.5	-
ナイアド400	-	-	-	-	1.5
合計	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
《混練り状態》150mmロール					
まとまり性	問題なし	問題なし	問題あり	問題なし	問題あり
加硫挙動(170℃キュラストメーター、振幅;0.0175rad)					
〔オリジナル値〕					
M _R (dN-m)	14.2	15.4	評価不能	5.6	評価不能
加硫挙動(170℃キュラストメーター、振幅;0.0175rad)					
〔40℃×70時間貯蔵後〕					
M _R (dN-m)	14.3	12.5	評価不能	5.4	評価不能
加硫挙動(170℃キュラストメーター、振幅;0.0175rad)					
〔40℃×336時間貯蔵後〕					
M _R (dN-m)	14.1	12.4	評価不能	5.4	評価不能

【0037】

【表2】



	実施例 2	比較例 5	比較例 6	比較例 7
マスターバッチ配合組成 (部)				
TBAHS	1	1	1	1
フッ素ゴム	2.5	2.5	2.5	2.5
蒸留水	0.5	10	0.2	0.5
フローライトR	1.5	1.5	1.5	0.3
合計	5.5	15	5.2	4.3
《混練り状態》70ccハーケレオコーダー まとまり性	問題なし	問題あり	問題なし	問題あり
加硫挙動(170℃キュラストメーター、振幅;0.0175rad) M _B (dN-m)	14.2	評価不能	9.9	14.3
加硫物の状態(170℃プレス加硫20分)				
発泡の有無	無し	評価不能	有り	無し
金型粘着の有無	無し	評価不能	有り	無し
圧縮永久歪試験(175℃×70時間) CS (%)	25	評価不能	52	24

【0038】

【表3】

	比較例 8	比較例 9	比較例10	比較例11
マスターバッチ配合組成 (部)				
TBAHS	1	1	1	1
フッ素ゴム	2.5	1	20	-
蒸留水	0.5	0.5	0.5	-
フローライトR	20	1.5	1.5	-
合計	24	4	23	1
《混練り状態》70ccハーケレオコーダー まとまり性	問題なし	問題あり	問題なし	問題なし
加硫挙動(170℃キュラストメーター、振幅;0.0175rad) M _B (dN-m)	16.2	評価不能	9.5	5.6
加硫物の状態(170℃プレス加硫20分)				
発泡の有無	無し	評価不能	有り	有り
金型粘着の有無	無し	評価不能	有り	有り
圧縮永久歪試験(175℃×70時間) CS (%)	40	評価不能	35	80

【0039】

【表4】

	フッ素ゴム組成物 (I)	フッ素ゴム組成物 (II)
配合組成 (部)		
フッ素ゴム	100	-
フッ素ゴム組成物 (I)	-	138.3
MT	25	-
MgO # 150	3	-
カルビット	6	-
TAIC	3	-
ビスフェノールAF	0.3	-
パーカドックス 14	1	-
TBAHS マスターバッチ	-	表 1 ~ 3 の合計値
合計	138.3	-

【0040】

【発明の効果】本発明により得られるフッ素ゴム組成物は、有効加硫トルク、加硫成形性、機械的特性が良好で*

*あり、かつ金属との接着性に優れており、自動車のラジエター、エンジン廻りのOリング、オイルシール、ガスケット、チューブ、ホースなどに有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C 0 8 K 5/14
5/19
5/3477
C 0 8 L 19/02

C 0 8 K 5/14
5/19
5/3477
C 0 8 L 19/02